BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

PYROPHOSPHORSAUREN SALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

WILHELM HEWEL

AUS KÖLN-EHRENFELD.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Seinem theuren, unvergesslichen Vater

und

seiner geliebten Mutter

in Ehrerbietung und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Versuch einer quantitativen Trennung der Metallbasen durch pyrophosphorsaures Natron.

Die Skizze einer Trennungsmethode und quantitativen Bestimmung der Metalle durch Anwendung von Natriumpyrophosphat gab Herr Dr. G. Vortmann[1]) im Jahre 1888 an. Der Herr Verfasser behielt sich in seiner Veröffentlichung die Arbeit vor und übergab mir dieselbe später zur Ausführung.

Die Methode sollte sich darauf gründen, dass, wie bekannt ist, das pyrophosphorsaure Natron in Metallsalzlösungen Niederschläge hervorbringt, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Doppelsalzen wieder lösen, und dass Essigsäure in diesen Lösungen schwerlösliche Niederschläge erzeugt. Herr Dr. Vortmann fand, dass neutrales Natriumtartarat sowohl wie Natriumthiosulfat diese Fällung durch pyrophosphorsaures Natron und Essigsäure in manchen Salzlösungen verhindern, dass in anderen Fällen hingegen die Gegenwart dieser Salze ohne Einfluss ist; und hierauf gründete er die Trennungsmethode.

Ich begann meine Untersuchungen mit der Bestimmung des Cadmiums im Cadmiumsulfat. Eine gewogene Menge

[1]) Berichte der Deutsch. chem. Ges. 21. I. 1103.

des schwefelsauren Cadmiums wurde in Wasser gelöst, zu der Lösung fügte ich Natriumpyrophosphat-Lösung, bis der entstandene flockige Niederschlag wieder verschwunden war. Aus der klaren Flüssigkeit fällte Essigsäure manchmal sofort, manchmal erst nach einigem Umrühren mit dem Glasstabe einen zuweilen flockigen, meistens aber krystallinischen Niederschlag, der sich alsbald absetzte. Ich führte die Versuche bei verschiedenen Temperatur- und Concentrationsverhältnissen aus. Häufig liess ich den ausgeschiedenen Niederschlag durch 24 Stunden und länger stehen. Wie ich die Versuche auch ausführen mochte, ob in der Kälte, ob in der Wärme, ob mit concentrirten oder verdünnten Lösungen: ich erreichte in keinem Falle eine quantitative Fällung des Cadmiums. Auch Eindampfen der Flüssigkeit und nachheriges Aufnehmen in Wasser führte nicht zum Ziel. Schwefelwasserstoff zeigte in dem mit HCl angesäuerten Filtrat stets mehr oder minder grosse Mengen von Cadmium an. Es war demnach nicht möglich, auf diese Art das Cadmium quantitativ zu bestimmen.

Versuche, die mit anderen Metallsalzen ausgeführt wurden, lieferten dieselben ungünstigen Resultate. So zeigte z. B. bei der Bestimmung des Mangans im Mangansulfat ein Theil des eingedampften Filtrates, mit Soda geschmolzen, die bekannte Manganreaction.

Diese negativen Ergebnisse veranlassten mich, meine Versuche über eine quantitative Trennung der Metallbasen durch pyrophosphorsaures Natron und Essigsäure aufzugeben.

Beiträge zur Kenntniss der pyrophosphorsauren Salze.

Konnte die im vorangehenden Theile der Arbeit versuchte Trennungsmethode auch nicht durchgeführt werden, so liessen die erhaltenen Differenzen im procentigen Verhältnisse[1]) der Niederschläge zur angewandten Menge des Salzes darauf schliessen, dass verschieden zusammengesetzte Körper ausfallen, je nachdem man mit verdünnten oder concentrirten, mit heissen oder kalten Lösungen arbeitet. Einen sehr auffallenden Unterschied zeigten ferner die entstehenden Niederschläge dann, wenn ich das eine Mal den durch $Na_4 P_2 O_7$ erhaltenen Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löste und dann mit Essigsäure fällte, oder wenn ich das andere Mal zu einer vorher mit Essigsäure übersättigten Lösung von $Na_4 P_2 O_7$ die Metallsalzlösung fügte.

Hierdurch wurde ich darauf geführt, diejenigen Körper zu studiren, die entstehen, wenn man die Lösungen der Metallbasen in überschüssigem Natriumpyrophosphat mit Essigsäure ansäuert.

[1]) Bei fast allen Versuchen habe ich die Niederschläge, trotzdem das Filtrat von der zu fällenden Base enthielt, geglüht und gewogen. Es differirten dann die Gewichte der Niederschläge, auf die angewandte Menge der Substanz bezogen, bei den verschiedenen Fällungsweisen um ein Bedeutendes.

Bevor ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen mittheile, möge hier eine kurze literarische Uebersicht der bis heute dargestellten pyrophosphorsauren Salze folgen:

Ein Schüler Stromeyers erkannte zuerst (vor 1830) einen Unterschied zwischen der Pyrophosphorsäure und der Orthophosphorsäure. Stromeyer[1]) selbst untersuchte die Säure und deren Salze näher und erkannte bereits die grosse Neigung der Pyrophosphorsäure, Doppelsalze zu bilden. Gleichzeitig mit Stromeyer arbeitete Clark[2]) über pyrophosphorsaure Salze. Er erhielt das Natronsalz durch Glühen des orthophosphorsauren Natriums und legte dieser Verbindung den Namen

„pyrophosphorsaures Natron“

bei, welche Bezeichnung von Stromeyer beibehalten wurde.

Hierauf folgt eine umfassende Arbeit über die pyrophosphorsauren Salze und Doppelsalze von Schwarzenberg,[3]) woran sich eine Abhandlung von Persoz[4]) reiht.

Schwarzenberg stellte einige Doppelsalze der Alkalien und zwei Kupferammoniumdoppelsalze dar. Persoz erhielt eine Reihe von Doppelsalzen, die er zum grössten Theile nicht untersuchte. Zuverlässige Analysen liegen vor von zwei Kupfernatriumdoppelsalzen, und eine weniger zuverlässige Analyse von einem Eisennatriumsalze. Persoz weist auch zuerst auf die tiefeingreifenden Veränderungen hin, welche die Metalle in ihrem Verhalten zeigen, wenn sie mit Pyrophosphorsäure Verbindungen eingehen; dass z. B. in einer Lösung eines pyrophosphorsauren Eisenoxydsalzes

[1]) Schweigger's Jahrbuch, 58. 131. (1830. 1.)

[2]) Edinbourgh Journal of Science. VII. 298.

[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. 65. 113.

[4]) Annal. der Chem. u. Pharm. 65. 165.

durch die gewöhnlichen Reagentien (Schwefelammonium, Schwefelcyankalium, Ferrocyankalium u. s. w.) das Eisen nicht nachgewiesen werden kann.

Baer[1]) stellte die Alkalidoppelsalze der alkalischen Erden und des Silbers dar.

Fleitmann und Henneberg[2]) bestätigen einige Persoz'sche Kupfernatriumsalze bis auf den Wassergehalt und stellen für das von Persoz nicht genau untersuchte Eisenoxydnatriumsalz die Formel $2Fe_2O_3\,3PO_5 + 2(2NaO\,PO_5) + 7$ aqua auf.

Rose[3]) fällte fast sämmtliche Metalle mit pyrophosphorsaurem Natron, hat die Niederschläge aber nicht untersucht.

Die umfassendste Arbeit über Doppelsalze der Pyrophosphorsäure ist im Jahre 1872 als Inaugural-Dissertation von C. N. Pahl in Upsala erschienen. Verfasser stellte 26 verschiedene Salze der Pyrophosphorsäure dar. Ueber diese Abhandlung hat Blomstrand in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft referirt.[4])

Zuletzt haben G. v. Knorre und E. Oppelt[5]) einige saure Pyrophosphate der alkalischen Erden dargestellt und untersucht.

---

[1]) Poggendorff's Annalen der Physik. 75. 152.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. 65. 387.

[3]) Annal. Phys. 76. 13.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. 1465.

[5]) ebendaselbst. 1888. 769.

Die Pyrophosphorsäure geht, wie die grosse Anzahl der bereits dargestellten Salze beweist, mit den Alkalien sowohl wie mit den Schwermetallen die mannigfaltigsten Verbindungen ein. Die durch die Vierbasischkeit der Pyrophosphorsäure bereits mögliche Anzahl von verschiedenen sauren und Doppelsalzen wird wesentlich dadurch erhöht, dass vielfach mehrere Moleküle der Säure zu einem Molekül sich vereinigen und dann in diesem 8 bis 12, bis 16, ja sogar bis 36 Wasserstoffatome[1]) ganz oder theilweise durch Metalle ersetzt werden können.

Bei der Darstellung der pyrophosphorsauren Salze sind die meisten Chemiker von dem pyrophosphorsauren Natron ausgegangen. Man hat dies und auch das Kaliumsalz der Pyrophosphorsäure in der verschiedensten Art und Weise auf die Salzlösungen der Schwermetalle einwirken lassen, wodurch man zu den oben angedeuteten einfachen wie hoch complicirten Verbindungen gelangte.

Indem ich bei der Darstellung der Salze verfuhr, wie Seite 7 angegeben, gelang es mir, ausser den bereits bekannten noch folgende darzustellen.

Zinknatriumzalz.

Fügt man zu einer heissen, mässig concentrirten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Zink, so entsteht ein Niederschlag, der sich wieder löst, so lange überschüssiges Natriumpyrophosphat vorhanden ist. Versetzt man diese

---

[1]) Pahls Zinknatriumdoppelsalz von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 5\,Zn_2\,P_2\,O_7 \\ 4\,Na_4\,P_2\,O_7 \end{matrix}\right\} 20\,H_2\,O.$$

klare Lösung mit Essigsäure, so erhält man einen anfänglich schleimigen, beim Erhitzen auf dem Wasserbade flockig werdenden, weissen Niederschlag.

Ein in dieser Weise dargestelltes, über der Luftpumpe filtrirtes Präparat wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und ergab, lufttrocken zur Analyse verwandt, folgende Resultate:

0,7479 g verloren beim Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth 0,0805 g H_2O = 10,76 % Wasser.

1,2250 g verloren bei schwacher Rothgluth 0,1336 g = 10,90 % Wasser.

0,4272 g gaben, elektrolytisch reducirt, 0,1253 g Zn entsprechend 29,33 % Zink.

0,3765 g Substanz gaben, der Elektrolyse ausgesetzt, 0,1107 g Zn = 29,40 % Zink.

Die elektrolytische Bestimmung des Zinks wurde in der Weise ausgeführt, dass die zu analysirende Menge des Salzes, welche in der Platinschale abgewogen worden war, in Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, einem Strome ausgesetzt wurde, welcher 5 Cubikcentimeter Knallgas in der Minute lieferte.[1]) 0,4448 g wurden zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in die dreibasische Säure längere Zeit mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gekocht, bis auf einen kleinen Rest eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak durch Magnesiamixtur in der gewöhnlichen Weise gefällt und gewogen. Die so erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia wog 0,2990 g, die 0,2344 g resp. 52,70 % Pyrophosphorsäure (P_2O_7) entsprechen.

[1]) Die bei den elektrolytischen Bestimmungen angegebenen Stromstärken wurden am Walther-Neumann'schen Voltameter gemessen.

Bei einer zweiten Bestimmung der Pyrophosphorsäure wurden 0,4620 g des Salzes zur Ueberführung in die Orthophosphorsäure circa 20 Minuten lang mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Das entstandene Zinkoxyd wurde durch Filtration von der nun als orthophosphorsaures Alkali in Lösung befindlichen Phosphorsäure getrennt, das Filtrat mit Salzsäure eingedampft, in H_2O aufgenommen und dann weiter in der gewöhnlichen Weise als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt. Nach dem Glühen blieben 0,3108 g $Mg_2P_2O_7$, die 0,2437 g P_2O_7 und 52,72% P_2O_7 entsprechen.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde eine gewogene Menge des Salzes mit Barythydrat geschmolzen. So entstand Baryumphosphat und Natriumhydrat. Die Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, filtrirt und in dem mit HCl versetzten Filtrate das Natrium als Chlorid bestimmt. Die bei der zweiten Wasserbestimmung angewandten 1,2250 g des Salzes lieferten 0,2301 g Chlornatrium, entsprechend 0,09065 gr Natrium = 7,4% Na.

Nach den erhaltenen Resultaten hat das Salz die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} Zn_2P_2O_7 \\ ZnNa_2P_2O_7 \end{matrix}\right\} 4H_2O,$$

wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$Zn_3Na_2(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$		
Zink	29,50	29,33	29,40
Natrium	6,95	7,40	—
Pyrophosphors. (P_2O_7)	52,64	52,70	52,72
Wasser	10,89	10,76	10,90

Das weisse, pulverige Präparat ist in Wasser fast unlöslich, in Ammoniak wenig und in Mineralsäuren leicht löslich. Mit pyrophosphorsaurem Natron gekocht, geht es theilweise in Lösung. Beim Glühen schmilzt es zu einer glasigen Masse zusammen.

Manganoxydulnatriumsalz.

Eine siedende, concentrirte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde mit einer wässerigen Lösung von Manganoxydulsulfat versetzt. Der entstehende Niederschlag verschwand bis auf eine Trübung, von welcher filtrirt wurde. Die klare Lösung gab, mit Essigsäure angesäuert, einen schleimigen Niederschlag, der filtrirt, ausgewaschen und getrocknet sich als ein schwach fleischfarbenes, feines Pulver zeigte.

Das lufttrockene Salz gab folgende analytische Resultate:

In einer Platinschale wurden 0,5422 g mit Wasser aufgeschlämmt und mit wenig Schwefelsäure versetzt, worauf sich das Salz nach einigem Erwärmen klar löste. Diese Lösung wurde, nachdem sie mit Ammoniak übersättigt und mit pyrophosphorsaurem Natron versetzt war, mit dem positiven Pole einer elektrischen Batterie verbunden und bei einer Stromstärke, die 0,02 cbcm (gegen Ende 0,4 cbcm) Knallgas in der Minute lieferte, elektrolysirt. Da das sich ausscheidende Mangansuperoxyd nicht fest genug an der Schale haftete, so wurde die Waschflüssigkeit durch ein Filter gegeben, das Filter mit dem darauf befindlichen Mangansuperoxyd in die Schale zurückgebracht und darin bis zum constanten Gewicht

geglüht.[1]) Die angewandten 0,5422 g gaben 0,1760 g Manganoxydoxydul (Mn_3O_4), welche entsprechen 0,12672 g Mn oder 23,37 % Mangan.

Ein zweites Präparat lieferte bei gleichem Verfahren und bei Anwendung von 0,4055 g Substanz 0,1306 Mn_3O_4 = 0,09407 g = 23,18 % Mangan.

Von dem ersten Präparat wurde eine Natriumbestimmung ausgeführt und dabei genau in derselben Weise wie bei der Natriumbestimmung des Zinksalzes verfahren.

Von 2,1200 g Substanz erhielt ich 0,3658 g NaCl entsprechend 0,14412 g Na oder 6,80 % Natrium.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurde ebenfalls wie bei dem Zinksalze verfahren.

1,2724 g Substanz, mit Salpetersäure gekocht und mit Magnesiamixtur (wie oben beschrieben) behandelt, lieferten 0,8049 g $Mg_2P_2O_7$, welche entsprechen 0,6310 g P_2O_7 oder 49,60 % P_2O_7.

Bei dem zweiten Präparate wurden 0,8515 g mit kohlensaurem Kalinatron geschmolzen und lieferten dieselben (behandelt wie beim Zinksalz beschrieben) 0,5357 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,41998 g P_2O_7 oder 49,32 %.

Bei dem ersten Präparat wurde das Wasser bestimmt, indem die zur Natriumbestimmung abgewogenen 2,1200 g Salz bei schwacher Rothgluth bis zum constanten Gewichte erhitzt wurden. Sie verloren 0,4375 g entsprechend 20,63 % Wasser.

---

[1]) Ausgeführt nach Angabe des Herrn Dr. Brandt, der s. Zt. im chem. Labor. zu Aachen Untersuchungen machte über die Anwendbarkeit des Natriumpyrophosphats zur Elektrolyse von Metallsalzen.

Die behufs Phosphorsäurebestimmung im zweiten Präparat zur Schmelze verwandten 1,2724 g verloren beim Glühen 0,2621 g = 20,60 % H_2O.

Nach diesen analytischen Resultaten lässt sich die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} Mn_2 P_2 O_7 \\ Mn Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 8 H_2O$$

was aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$Mn_3 Na_2 (P_2 O_7)_2 \; 8 H_2 O$		I. Präp.	II. Präp.
Mangan	23,47	23,37	23,18 %
Natrium	6,54	6,80	—
Pyrophosphors. P_2O_7	49,50	49,60	49,32 %
Wasser	20,48	20,63	20,60 %.

Das Manganoxydulnatriumsalz ist in Wasser nur sehr wenig löslich, auch in pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak lösen sich selbst beim Erhitzen nur geringe Mengen des Salzes. In Mineralsäuren ist es leicht löslich. Beim Glühen schmilzt es zu einer röthlichen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer glasigen, fleischfarbenen Masse erstarrt.

Nickelnatriumsalz.

Ein Nickelnatriumsalz der Pyrophosphorsäure erhielt ich wiederholt auf folgende Weise:

Eine siedende, in der Kälte gesättigte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde mit einer ebenfalls siedend heissen, wässerigen Lösung von Nickelsulfat versetzt. Ein entstehender käsiger Niederschlag verschwand beim Umrühren mit dem Glasstabe. Aus der

klar gewordenen Flüssigkeit fällte Essigsäure einen schleimigen, grünen Niederschlag, der sich nur sehr langsam absetzte.[1]) Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war lebhaft grün gefärbt. Durch wiederholtes Aufspülen mit heissem Wasser und Decantiren wurde das Präparat vollständig ausgewaschen, über der Saugpumpe filtrirt und lufttrocken analysirt.

Zur Bestimmung des Nickels wurden 0,4215 g Substanz angewandt. Dieselben lieferten elektrolytisch reducirt 0,1033 g metallisches Nickel = 24,50 % Ni.

Bei einer zweiten Bestimmung lieferten 0,3320 g des Salzes 0,0816 g Ni = 24,58 % Nickel.

Ein zweites Präparat lieferte bei Anwendung von 0,2985 g Substanz 0,0738 g Nickel, entsprechend 24,72 % Ni.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden von dem ersten Präparate 0,9430 g bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, und verloren dieselben 0,1924 g H_2O = 20,41 % Wasser.

0,8585 g des zweiten Präparates verloren bei schwacher Rothgluth 0,1747 g entsprechend 20,36 % Wasser.

Die Phosphorsäurebestimmungen des Salzes lieferten folgende Resultate:

0,6655 g der Substanz ergaben 0,4159 g $Mg_2P_2O_7$, woraus sich berechnen 0,32606 g P_2O_7 = 48,99 % P_2O_7.

Das zweite Präparat lieferte bei Anwendung von 0,8585 g Salz (die zur H_2O und Na Bestimmung benutzt wurden) 0,5323 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,4173 g P_2O_7 = 48,61 % P_2O_7.

[1]) Bei einem anderen, in der Kälte dargestellten Präparate setzte sich der Niederschlag erst nach 8 Tagen vollständig ab.

Die zur Wasser- und Phosphorsäurebestimmung eingewogenen 0,8585 g ergaben zur Natriumbestimmung verwandt 0,1459 g Chlornatrium, entsprechend 0,05748 g Natrium = 6,70 % Na.

Die Zusammenstellung dieser Analysen ergiebt für das Salz folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix} Ni_2 \cdot P_2O_7 \\ Ni \cdot Na_2 \cdot P_2O_7 \end{matrix}\right\} 8\ H_2O.$$

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$Ni_3Na_2(P_2O_7)_2\ 8\ H_2O$	I. Präp.		II. Präp.
Nickel	24,63	24,50	24,58	24,72
Natrium	6,46	—	—	6,70
Pyrophosphors. (P_2O_7)	48,75	48,99	—	48,61
Wasser	20,17	20,41	—	20,36.

Beim Glühen wird das Salz hellgelb, ohne zu schmelzen.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich denen der vorher beschriebenen Salze.

Bei der elektrolytischen Reduction des Nickels wurde die abgewogene Menge des Salzes in der Platinschale mit Wasser aufgeschlämmt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst und einem Strome ausgesetzt, welcher 8—10 cbcm Knallgas in der Minute lieferte. Die Reduction ging schnell und glatt von statten. Bei schwächeren Strömen gelingt die Reduction ebenfalls sehr gut, verläuft jedoch entsprechend langsamer. Wendet man bei der Reduction grössere Stromstärken als oben genannt an, so schlägt das Metall sich meist blätterig nieder und haftet dann nicht mehr genügend fest, um ohne Verlust ausgewaschen werden zu können.

Ein anderes

Nickelnatriumpyrophosphat,

entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix}(Ni_2\,P_2\,O_7)_3\\ Ni\,Na_2\,P_2\,O_7\end{matrix}\right\}\ 20\ H_2O$$

erhielt ich dadurch, dass ich die mässig warme Lösung des Nickelsulfats in eine ebenfalls nur mässig erwärmte, in der Kälte gesättigte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, die vorher mit Essigsäure angesäuert war, eintrug. Auf diese Weise bekam ich einen schleimigen, sich langsam absetzenden Niederschlag, der ein wenig heller gefärbt war, als das vorher beschriebene Präparat.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes ergaben folgende Resultate:

Zur Nickelbestimmung wurden 0,3765 g der Elektrolyse unterworfen und gaben 0,1009 g Nickel, entsprechend 26,83 % Ni.

Bei einer zweiten Nickelbestimmung lieferten 0,4443 g des Salzes 0,1193 g Nickel, entsprechend 26,92 % Ni.

Ein zweites Präparat lieferte bei Anwendung von 0,2820 g des lufttrockenen Salzes 0,0762 g Nickel = 27,02 % Ni.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurden von dem ersten Präparate 0,5535 g angewandt, welche 0,3283 g $Mg_2\,P_2\,O_7$ lieferten, die 0,2574 g $P_2\,O_7$ resp. 46,51 % $P_2\,O_7$ entsprechen.

Eine weitere Phosphorsäurebestimmung desselben Präparates ergab bei Anwendung von 0,7805 g Substanz 0,4607 g $Mg_2\,P_2\,O_7$, entsprechend 0,3612 g = 46,28 % $P_2\,O_7$.

Von dem zweiten Präparat wurden 0,6121 g zur Phosphorsäurebestimmung verwandt und lieferten 0,3626 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,28425 g resp. 46,44 % P_2O_7.

Von dem ersten Präparat wandte ich 1,6530 g zur Natriumbestimmung an und erhielt ich 0,1720 g NaCl, entsprechend 0,06777 g Na oder 4,10 % Natrium.

Das zweite Präparat lieferte bei Anwendung von 1,0056 g Salz 0,0990 g NaCl, entsprechend 0,03901 g oder 3,88 % Natrium.

Die Wasserbestimmungen lieferten folgende Resultate:

Die zur Natriumbestimmung des ersten Präparates eingewogenen 1,653 g verloren beim Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth 0,3967 g, entsprechend 24,00 % H_2O.

Die zur zweiten Phosphorsäurebestimmung desselben Präparates angewandten 0,7805 g, bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, verloren 0,1885 g resp. 24,15 % H_2O.

Von dem zweiten Präparat wurden die zur Natriumbestimmung eingewogenen 1,0056 g vorher schwach geglüht und verlor das Salz 0,2448 g entsprechend 24,35 % H_2O.

Die nachfolgende Zusammenstellung der analytischen Resultate bestätigt die aufgestellte Formel:

Berechnet für:		Gefunden:			
$Ni_7Na_2(P_2O_7)_4\ 20\ H_2O$		I. Präp.		II. Präp.	
Nickel	27,14	26,83	26,92	27,02	
Natrium	3,06	4,10	—	3,88	
Pyrophosphors. (P_2O_7)	46,05	46,51	46,28	46,44	
Wasser	23,80	24,00	24,15	24,35.	

Das Salz verhält sich beim Glühen genau wie das vorher beschriebene Präparat; auch sind die Löslichkeitsverhältnisse ganz dieselben.

Die Phosphorsäurebestimmungen wurden theilweise in der Art ausgeführt, dass das abgewogene Salz zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in die dreibasische Säure andauernd mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 gekocht, dann, nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser, mit Ammoniak übersättigt wurde. In der alkalischen Flüssigkeit wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur in der gewöhnlichen Weise bestimmt. In anderen Fällen (da wo die zur Phosphorsäurebestimmung eingewogene Substanz auch zur Wasserbestimmung dienen musste) wurde die Pyrophosphorsäure durch längeres Schmelzen mit kohlensaurem Kalinatron in die Orthophosphorsäure übergeführt und dann in dem Filtrat der ausgelaugten, mit Salzsäure eingedampften Schmelze, wie oben angedeutet, mit Magnesiamixtur bestimmt.

Natrium und Wasser wurden bestimmt wie bei den Zink- und Mangansalzen.

Kobaltnatriumdoppelsalz.

Ganz analog dem erst beschriebenen Nickelnatriumpyrophosphat erhielt ich ein Kobaltnatriumsalz von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} Co_2\,P_2\,O_7 \\ Co\,Na_2\,P_2\,O_7 \end{matrix}\right\} 7\ H_2O.$$

Bei Anwendung von Kobaltnitrat sowohl als auch bei Anwendung von Chlorkobalt erhielt ich, genau wie bei der Darstellung des erst beschriebenen Nickelsalzes verfahrend, und unter Beibehaltung derselben Concentrations- und Temperaturverhältnisse der angewandten Salzlösungen, einen anfänglich schleimigen, später sandig werdenden,

rothen Niederschlag. Derselbe setzte sich ziemlich schnell ab, wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, über der Saugpumpe filtrirt (das Filtrat war schwach roth gefärbt) und an der Luft zwischen Fliesspapier getrocknet.

Das so gewonnene Präparat lieferte folgende Analysen:

0,4125 g zur Kobaltbestimmung angewandt lieferten elektrolytisch reducirt 0,1050 g = 25,45 % metall. Kobalt.

0,3338 g Salz lieferten, der Elektrolyse ausgesetzt, 0,0848 g = 25,40 % Kobalt.

Von einem zweiten, in gleicher Weise dargestellten Präparate ergaben 0,3655 g Salz, der Elektrolyse ausgesetzt, 0,0936 g oder 25,60 % metall. Kobalt.

Die Bestimmung des Natriums ergab bei Anwendung von 0,8470 g des (ersten) Salzes 0,1525 Na Cl, entsprechend 0,06008 g = 7,10 % Na.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurden 0,5126 g verwandt, die 0,3244 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,25433 g oder 49,61 % $P_2 O_7$ entsprechen.

0,3806 g des zweiten Präparates lieferten 0,2425 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 0,19012 g oder 49,95 % $P_2 O_7$.

Bei der Wasserbestimmung erhielt ich folgende Resultate:

Die zur Phosphorsäurebestimmung des ersten Präparates eingewogenen 0.5126 g, zur schwachen Rothgluth erhitzt, verloren 0,0929 g, entsprechend 18,12 % Wasser.

Vom zweiten Präparat verloren 0,8822 g beim schwachen Glühen 0,1586 g = 17,98 % Wasser.

Zusammenstellung der Resultate:

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$Co_3 Na_2 (P_2 O_7)_2$ 7 H_2O	I. Präp.		II. Präp.
Kobalt	25,26	25,45	25,40	25,60
Natrium	6,61	—	7,10	—
Pyrophosphors. $(P_2 O_7)$	50,01	49,61	—	49,95
Wasser	18,11	18,12	—	17,98.

Selbst bei starkem Glühen schmilzt das Salz nicht. Es sintert zu einer violett-blauen, äusserst harten Masse zusammen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die der Nickelsalze.

Der Versuch, ein dem zweiten Nickelpräparat analoges Kobaltsalz von der Formel $(Co_2 P_2 O_7)_3 Co Na_2 P_2 O_7 + 20 H_2O$ darzustellen, misslang.

Bei Anwendung von Kobaltnitrat und bei sonst gleicher Art der Darstellung, wie bei dem zweiten Nickeldoppelsalze erhielt ich ein Kobaltnatriumdoppelsalz, welches folgende Analysen ergab:

0,4266 g des Salzes lieferten, der Elektrolyse ausgesetzt, 0,1175 g resp. 27,54 % Kobalt.

0,3855 g Salz lieferten, elektrolytisch reducirt, 0,1064 g = 27,60 % Kobalt.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurden 0,5300 g angewandt, die 0,3672 g $Mg_2 P_2 O_7$ lieferten, aus denen sich 0,28788 g = 54,20 % $P_2 O_7$ berechnen.

0,4740 g gaben 0,3293 $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 0,25817 g = 54,46 % $P_2 O_7$.

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Resultate: 1,1180 g verloren bei schwacher Rothgluth 0,1242 g = 11,11 % H_2O.

0,4740 g verloren 0,0546 g = 11,52 % H_2O.

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, entspricht das Salz der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Co_2\,P_2\,O_7 \\ Co\,Na_2\,P_2\,O_7 \end{matrix}\right\} 4\ H_2O.$$

Es unterscheidet sich also von dem vorherbeschriebenen Kobaltdoppelsalz durch einen Mindergehalt von 3 Molekülen Wasser.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$Co_3\,Na_2\,(P_2\,O_7)_2$ 4 aqua	I. Präp.	II. Präp.
Kobalt	27,41	27,54	27,60
Natrium	7,16	—	—
Pyrophosphors. $(P_2\,O_7)$	54,20	54,20	54,46
Wasser	11,21	11,11	11,52.

Das Salz verhält sich beim Glühen wie das erstere und sind die Löslichkeitsverhältnisse auch dieselben.

Die Analysen der Kobaltsalze wurden im Wesentlichen analog denen der Nickelsalze ausgeführt. Es ist allerdings zu bemerken, dass bei der elektrolytischen Bestimmung des Kobalts bedeutend geringere Stromstärken anzuwenden sind, als bei der Elektrolyse der Nickelsalze. Während die letzteren bei einem Strome, der 8—10 cbcm Knallgas in der Minute lieferte, das Nickel schön und rein metallisch ausschieden, durfte ich bei der Reduction der Kobaltsalze nur einen Strom anwenden, der höchstens 0,5—1 cbcm Knallgas in der Minute gab. — Elektolysirte ich mit stärkeren Strömen, so schied das Metall sich meist schwarzsammetglänzend aus. Es haftete alsdann, wenn auch genügend fest, um ohne Verlust ausgewaschen werden zu können, doch nicht so gut, wie bei schwachen Strömen reducirt, und erhielt ich so stets zu hohe Resultate. Dies

ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich geringe Mengen des Kobalts oxydiren, woraus sich auch die schwarze Färbung des ausgeschiedenen Metalles erklärt.

Eisenoxydulnatriumsalz.

Eine in der Kälte bereitete, filtrirte Lösung von Eisenoxydulsulfat wurde in eine ausgekochte, mässig erwärmte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron eingetragen. Der entstehende flockige, weisse Niederschlag löste sich langsam wieder auf. Von einer auf weiteren Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul entstandenen, nicht mehr schwindenden Trübung wurde die hellgrün gefärbte Flüssigkeit filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Es entstand ein erst weisslicher, dann nach und nach grün werdender, schleimiger Niederschlag, der mit heissem Wasser durch Decantation ausgewaschen und über der Saugpumpe filtrirt wurde. Das Filtrat war farblos.

Das lufttrockne, schliesslich schmutzig grün gewordene Präparat lieferte folgende Analysen:

Die elektrolytische Bestimmung des Eisens ergab:

Angewandt:	Gefunden:
0,4122 g	0,1080 g Fe = 26,20 % Eisen.
0,4186 g	0,1085 g Fe = 25,92 % Eisen.
0,3838 g	0,0997 g Fe = 25,97 % Eisen.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurden 2,3166 g des Salzes angewandt. Diese lieferten 0,4509 g Na Cl, woraus sich 0,17765 g oder 7,66 % Natrium berechnen.

0,8666 g, zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, gaben 0,5859 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 0,4593 g = 53,00 % $P_2 O_7$.

0,5110 g Substanz lieferten 0,3523 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 0.2762 g = 54,05 % $P_2 O_7$.

Die zur Natriumbestimmung eingewogenen 2,3166 g wurden vorher zur Wasserbestimmung verwandt und verloren beim Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth 0,3002 g = 12,95 % Wasser.

1,0535 g verloren beim Glühen 0,1424 g = 13,51 % Wasser.

Nach diesen Resultaten entspricht das Salz der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Fe_2 P_2 O_7 \\ Fe Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 5 H_2 O$$

wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Berechnet für:		Gefunden:		
$Fe_3 Na_2 (P_2 O_7)_2 \cdot 5 H_2 O$.		I. Präp.		II. Präp.
Eisen	25,76	26,20	25,92	25,97.
Natrium	7,05	7,66	—	—
Pyrophosphors. ($P_2 O_7$)	53,37	53,00	—	54,05.
Wasser	13,80	12,95	—	13,51.

Indem ich eine kalt bereitete Lösung von Eisenoxydulsulfat in dünnem Strahle in eine vorher mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron gab, glaubte ich ein anderes Eisensalz zu erhalten. Der sofort entstehende Niederschlag hielt die anfänglich weisse Farbe länger bei. Beim Filtriren über der Saugpumpe färbte sich das Präparat erst gelb, wurde dann grün und erhielt schliesslich das Aussehen des ersteren Präparates.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes erwies, dass es auch dieselbe Zusammensetzung wie das vorangehende Eisenoxydulnatriumsalz hatte.

Das frisch gefällte Eisennatriumpyrophosphat ist in Ammoniak und Säuren ziemlich leicht löslich. Das getrocknete Salz ist schwer löslich; es löst sich nur in Mineralsäuren. Beim Glühen nimmt es eine grau-blaue Farbe an, ohne dabei zu schmelzen.

Es gelang mir nicht, das Eisensalz in ammoniakalischer Lösung zu elektrolysiren, weil ich kein geeignetes Elektrolyt erzielen konnte. Aus der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure erhaltenen Lösung des Salzes, die das Eisen als Oxydverbindung enthielt, schied sich beim Uebersättigen mit Ammon (nach einiger Zeit) ein gelb-brauner pulveriger Niederschlag aus, welcher nur durch Erhitzen mit Säuren wieder in Lösung zu bringen war. Die Elektrolyse des Eisendoppelsalzes bewirkte ich dieserhalb nach der Methode von Classen[1]), indem ich die durch wenig concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure erhaltene Lösung mit Ammon neutralisirte, mit Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat versetzte und elektrolysirte. Auf diese Weise erhielt ich zufriedenstellende Resultate.

Die Natrium- und Wasserbestimmungen wurden ausgeführt, wie bei den voranbeschriebenen Salzen. Wegen der Fällbarkeit des Eisens durch Ammoniak wurde die zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in die Orthophosphorsäure mit Salpetersäure gekochte Salzlösung zunächst mit Ammonium-Molybdat behandelt. Das erhaltene Ammoniummolybdatphosphat wurde in Ammoniak gelöst und in der Lösung die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur in der gewöhnlichen Weise gefällt und bestimmt.

---

[1]) Vergl. dessen quant. chem. Analyse durch Elektrolyse S. 56.

Ein Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Kali-Natron und Behandeln der Schmelze, wie pag. 20 beim Nickelsalze angegeben, führte auch zum Ziel, gab aber meist zu niedrige Resultate.

Es sei hier bemerkt, dass ich überhaupt bei den zahlreichen, von mir ausgeführten Phosphorsäurebestimmungen in Pyrophosphaten stets die besten Resultate erzielte, wenn ich zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in die dreibasische Säure die Salze mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 andauernd (etwa 20 Min. lang) kochte, die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest eindampfte, mit Wasser verdünnte und dann in der erkalteten, mit Ammon übersättigten Lösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia fällte. Bewirkte ich die Ueberführung in die Orthophosphorsäure durch längeres Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron, so fielen die Resultate in den allermeisten Fällen zu niedrig aus.[1])

Genau wie das Eisenoxydulsalz stellte ich auch ein

Eisenoxydsalz

dar.

Ich erhielt dasselbe durch Eintragen einer Lösung des gewöhnlichen (sauer reagirenden) Eisenchlorids in Natriumpyrophosphatlösung, wobei der entstehende Niederschlag sich sofort und äusserst leicht löste. Die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Essigsäure eine fleischfarbene, gelatinöse Masse, die beim Trocknen die Farbe nicht änderte. Das Salz ist einer qualitativen Natriumbestimmung nach zu urtheilen ein Eisenoxyd-natriumdoppelsalz. Untersucht habe ich es noch nicht näher.

[1]) Vergl. Fresenius: quant. Analyse. 401.

Kupfersalze der Pyrophosphorsäure sind bis jetzt in grösserer Anzahl dargestellt und untersucht.

Ausser den von Schwarzenberg und Persoz[1]) dargestellten Salzen erhielt Pahl noch eine Reihe von normalen, basischen und Doppel-Salzen, von denen allerdings einige sich nur durch einen verschiedenen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden.

Neben Präparaten, die mehrere der von Pahl gemachten Angaben bestätigen, erhielt ich noch weitere Kupfersalze. Ein

Kupferoxydnatriumdoppelsalz

entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Cu_2 P_2 O_7 \\ Cu Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 9 H_2 O$$

erhält man als krystallinisch bläulich-weisses Pulver, indem man zu einer mässig concentrirten Lösung von Kupfersulfat so lange pyrophosphorsaures Natron giebt, bis der entstandene flockige Niederschlag sich wieder gelöst hat, und die nunmehr tiefblaue Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Die nachstehenden analytischen Belege stammen von drei, theils in der Siedehitze, theils bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Präparaten.

Von dem vollständig ausgewaschenen, lufttrockenen Präparat wurden 0,5856 g in wenig Salpetersäure gelöst und die auf 200 cbcm verdünnte Lösung der Elektrolyse unterworfen.[2]) Sie lieferten 0,1504 g Cu entsprechend 25,68 % Kupfer.

[1]) Vergl. Seite 8.

[2]) Die elektrolytischen Bestimmungen des Kupfers führte ich nach Luckow, aus salpetersaurer Lösung aus. Versuche, das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung auszuscheiden, lieferten meist einen gebräunten, oxydhaltigen Ueberzug auf der Schale. Die Luckow'sche Methode lässt zudem, wie bekannt, an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

0,6800 g Salz lieferten 0,1735 g = 25,51 % Kupfer.

0,4005 g Salz lieferten 0,1019 g = 25,37 % Kupfer.

Um den Natriumgehalt zu ermitteln, wurden 0,8159 g angewandt und, wie bei den vorhergehenden Salzen beschrieben, mit Barythydrat behandelt.

Sie lieferten 0,1391 g $NaCl$ = 0,0548 g = 6,71 % Na.

0,4032 g des Salzes zur Phosphorsäurebestimmung verwandt lieferten 0,2455 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,19247 g oder 47,74 % P_2O_7.

0,4822 g des Salzes gaben 0,2875 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,2254 g = 46,74 % P_2O_7.

Zur Wasserbestimmung wurden die bei der Natriumbestimmung eingewogenen 0,8159 g schwach geglüht und und verloren dieselben 0,1747 g = 21,41 % H_2O.

0,3530 g bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, verloren 0,0762 g oder 21,58 % Wasser.

0,4175 g verloren 0,0900 g = 21,55 % H_2O.

Zusammenstellung der Resultate:

Berechnet für:		Gefunden:		
$Cu_3Na_2 2(P_2O_7) 9H_2O$		I. Präp.	II. Präp.	
Kupfer	25,36 %	25,68	25,51	25,37
Natrium	6,17 %	6,71	—	—
Pyrophosphors. (P_2O_7)	46,71 %	47,74	46.74	—
Wasser	21,74 %	21,41	21,58	21,55.

Dasselbe Salz mit zwei Molekülen Krystallwasser weniger erhielt ich, indem ich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer in der Kälte gesättigten kalten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, die vorher stark mit Essigsäure angesäuert war, unter beständigem Umrühren eine wässerige Lösung von Kupfersulfat gab. Den entstehenden,

schleimigen, bläulichen Niederschlag erhitzte ich mit der Fällungsflüssigkeit mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade.

Das Präparat wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, über der Saugpumpe filtrirt und lufttrocken zur Analyse verwandt.

Ich erhielt folgende Analysen von dem Salze:

0,6194 g des Salzes gaben aus salpetersaurer Lösung elektrolytisirt 0,1671 g = 26,97 % Kupfer.

0,4445 g Salz gaben bei einer zweiten Bestimmung 0,1187 g Cu entsprechend 26,70 % Cu.

0,4427 g lieferten 0,1178 = 26,61 % Cu.

0,8070 g, zur Natriumbestimmung verwandt, lieferten 0,1400 g Na Cl, woraus sich 0,05516 g Na = 6,83 % Natrium berechnen.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurden 0,5260 g eingewogen, welche 0,3313 g $Mg_2 P_2 O_7$ gaben. Hieraus berechnen sich 0,25973 g $P_2 O_7$ = 49,37 % $P_2 O_7$.

0,5122 g gaben 0,3182 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,2495 g $P_2 O_7$ entsprechend 48,72 % $P_2 O_7$.

Die zur Natriumbestimmung eingewogenen 0,8070 g verloren beim Glühen 0,1435 g = 17,77 % $H_2 O$.

0,6251 g verloren beim Glühen 0,1119 g = 17,90 % $H_2 O$.

Wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich, entspricht das Salz der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Cu_2 P_2 O_7 \\ Cu Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 7 H_2 O.$$

Berechnet für:		Gefunden:		
$Cu_3 Na_2 (P_2 O_7)_2 7 H_2 O$.				
Kupfer	26,65	26,97	26,70	26,61
Natrium	6,49	6,83	—	—
Pyrophosphors. ($P_2 O_7$)	49,08	49,37	48.72	—
Wasser	17,78	17,77	17,90	—

Lässt man unter sonst genau denselben Verhältnissen, wie bei dem vorher beschriebenen Salze, die Kupfersulfatlösung in dünnem Strahle in eine siedende, essigsaure Lösung von $Na_4 P_2 O_7$ einfliessen, so erhält man ein Salz, welches sich sofort schwer pulverig ausscheidet. Dieses Salz unterscheidet sich von dem vorherbeschriebenen dadurch, dass ein Molekül die Gruppe $Cu_2 P_2 O_7$ mehr enthält, und dass ihm 10 aqua zukommen.

Es hat also die Formel:

$$\left.\begin{matrix} 2\,(Cu_2 P_2 O_7) \\ Cu\,Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 10\,H_2 O$$

was aus folgenden Analysen erhellt:

0,4755 g Salz lieferten elektrolytisch reducirt 0,1428 g = 30,03 % Cu.

0,2919 g Salz lieferten 0,0877 g = 30,04 % Kupfer.

0,5272 g Salz lieferten, zur Phosphorsäurebestimmung mit Soda geschmolzen, 0,3275 g $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 0,25686 g = 48,72 % $P_2 O_7$.

0,3375 g Salz gaben (mit HNO_3 gekocht) 0,2126 g $Mg_2 P_2 O_7$, woraus sich 0,1666 g $P_2 O_7$ = 49,33 % $P_2 O_7$ berechnen.

Die Natriumbestimmung lieferte bei Anwendung von 0,6732 g Salz 0,0789 g NaCl = 0,03108 g Na oder 4.61 % Natrium.

Die zur Phosphorsäurebestimmung eingewogenen 0,5272 g verloren beim Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth 0,0901 g = 17,09 % H_2O.

Die zur Natriumbestimmung angewandten 0,6732 g wurden bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und verloren 0,1143 g = 16,98 % H_2O.

Die Zusammenstellung der Resultate ergiebt Folgendes:

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$Cu_5Na_2(P_2O_7)_3\,10\,H_2O$.		
Kupfer	29,63	30,03	30,04
Natrium	4,32	—	4,61
Pyrophosphors. (P_2O_7)	49,10	48,72	49,33
Wasser	16,93	17,09	16,98.

Die drei im Vorangehenden beschriebenen Kupfernatriumdoppelsalze sind in Wasser unlöslich, in Ammoniak und $Na_4P_2O_7$ wenig löslich, in Mineralsäuren hingegen lösen sie sich sehr leicht. Bei schwachem Glühen schmelzen die Salze nicht, erst bei Weissgluth zerfliessen sie zu einer klaren, blauen Flüssigkeit, die beim Erkalten sich als strahlige Masse zeigt.

Einen Versuch zur Darstellung eines Kupferammoniumsalzes begann ich in folgender Weise:

Zu siedender Natriumpyrophosphat-Lösung wurde eine mit Ammoniak übersättigte, siedende Lösung von Kupfersulfat gegeben. Ein entstehender, flockiger Niederschlag löste sich augenblicklich. Aus der klaren tiefblauen Flüssigkeit, die beständig am Sieden gehalten wurde, fällte Essigsäure einen anfangs schleimigen, später kry-

stallinisch werdenden Körper, dessen Analyse jedoch die bereits erwähnte Zusammensetzung $Cu_3\ Na_2\ (P_2\ O_7)_2 \cdot 9\ H_2O$ aufwies.

Das Filtrat von diesem Salze hatte am folgenden Tage tiefblaue Kryställchen ausgeschieden, die sich als ein

Kupferammoniumdoppelsalz

erwiesen.

Das über der Saugpumpe filtrirte, zwischen Fliesspapier getrocknete Salz wurde lufttrocken zur Analyse verwandt und lieferte folgende Resultate:

0.3020 g zur Kupferbestimmung elektrolysirt, ergaben 0,0830 g = 27,48 % Kupfer.

0,2855 gr lieferten 0,0778 g = 27,25 % Cu.

Zur Ammoniakbestimmung wurden 0,3225 g mit Natronlauge destillirt. Das überdestillirende Ammoniak wurde in titrirte Schwefelsäure aufgefangen (1 cbcm $H_2\ SO_4$ entsprechend 0,00907 g NH_3) und sättigte 1,7 cbcm der Säure. Hieraus berechnen sich 0,1541 g = 4,78 % NH_3 = 5,11 % NH_4.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurde, wie bei den anderen Kupfer-Präparaten, mit Salpetersäure gekocht und mit Magnesia-Mixtur gefällt.

0,3025 g gaben 0,1955 g $Mg_2\ P_2\ O_7$, entsprechend 0,15327 g $P_2\ O_7$ = 50,66 % $P_2\ O_7$.

0,2850 g lieferten 0,1833 g $Mg_2\ P_2\ O_7$ = 0,1437 g = 50,42 % $P_2\ O_7$.

0,3025 g einige Zeit schwach geglüht, verloren dabei 0,0690 g, entsprechend 22,8 %. Von diesen 22,8 % sind, um den Verlust an Wasser zu ermitteln, die mitverflüchtigten 4,78 % Ammoniak zu subtrahiren, und bleiben dann für Wasser 18,02 %.

Aus folgender Zusammenstellung ergiebt sich für den Körper die Formel:

$$\left.\begin{matrix} Cu_2\,P_2\,O_7 \\ Cu\,(NH_4)_2\,P_2\,O_7 \end{matrix}\right\} 7\ H_2O.$$

	Berechnet für:	Gefunden:	
$Cu_3\,(NH_4)_2\,(P_2O_7)_2\ 7\ H_2O$.			
Kupfer	27,04	27,48	27,25
Ammonium	5,15	5,11	—
Pyrophosphors. $P_2\,O_7$	49,78	50,66	50,42
Wasser	18,02	18,02	—

Das Salz verhält sich gegen Lösungsmittel genau wie die vorher beschriebenen Kupfersalze. Bei schwachem Glühen schmilzt es nicht, bei starker Rothgluth bis Weissgluth sintert es zu einer gelblich grünen Masse zusammen.

Ein normales Kupferpyrophosphat erhielt ich ferner, indem ich siedende Kupfersulfatlösung mit siedender Natriumpyrophosphatlösung versetzte und den entstandenen Niederschlag, in der Fällungsflüssigkeit suspendirt, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzte.

Das Salz unterscheidet sich von den bisher dargestellten normalen Kupferpyrophosphaten dadurch, dass es vier Moleküle Krystallwasser enthält.

Die Formel für dieses Salz ist demnach:

$$Cu_2\ P_2\ O_7 + 4\ H_2O,$$

was aus folgenden Analysen des lufttrockenen Präparates erhellt:

0,4268 g lieferten nach elektrolytischer Reduction 0,1430 g metallisches Kupfer, entsprechend 33,50 % Cu.

0,3028 g gaben 0,1018 g = 33,62 % Cu.

0,3955 g, zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, lieferten 0,2355 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,1846 g = 46,67 % $P_2 O_7$.

Zur Wasserbestimmung wurden 0,7535 g zur schwachen Rothgluth erhitzt und verloren 0,1450 g = 19,24 % H_2O.

Die Zusammenstellung der Resultate ergiebt Folgendes:

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$Cu_2 P_2 O_7 + 4 H_2O$.		
Kupfer	33,87	33,50	33,62
Pyrophosphors. ($P_2 \cdot O_7$)	46,80	46,67	—
Wasser	19,35	19,24	—

Das Salz ist um ein geringes heller als die beschriebenen Natriumdoppelsalze: es verhält sich gegen Lösungsmittel und beim Glühen genau wie diese.

Das Cadmium geht gleich dem Mangan, dem Zink und dem Kupfer mit der Pyrophosphorsäure die mannigfaltigsten Verbindungen ein. Es sind nur zwei Salze des Cadmiums, über welche bestimmte Analysen vorliegen. Das von Schwarzenberg dargestellte und durch Pahl's Untersuchungen bestätigte, normale Cadmiumpyrophosphat $Cd_2 P_2 O_7 + 2 H_2O$ und das von Pahl dargestellte Cadmiumnatriumdoppelsalz von der Formel:

$$Cd_2 P_2 O_7 \cdot Na_4 P_2 O_7 + 8 \text{ aqua}.$$

Schwarzenberg wie Pahl geben an, dass das normale $Cd_2 P_2 O_7 + H_2O$ in pyrophosphorsaurem Natron löslich sei. Ich habe dies Salz wiederholt erhalten, seine Löslichkeit in $Na_4 P_2 O_7$ aber nur bei dem frisch gefällten (noch flockigen) Präparate bestätigt gefunden. Das Salz fällt flockig aus, wird aber bald krystallinisch und ist dann

in $Na_4P_2O_7$, selbst nach langem Kochen damit, nur sehr wenig löslich.[1]) Es ist mir sogar mehrfach vorgekommen, dass die heisse Lösung des frisch gefällten $Cd_2P_2O_7 + 2H_2O$ in $Na_4P_2O_7$, die zum Beweise dafür, dass überschüssiges $Na_4P_2O_7$ vorhanden, sehr stark alkalisch reagirte, plötzlich einen sich rasch absetzenden, krystallinischen Niederschlag ausschied, und dass dann das mit Salzsäure versetzte Filtrat gegen H_2S nur noch wenig Cadmium zeigte.

Bei der Darstellung der Cadmiumsalze ist es sehr von Wichtigkeit, bestimmte Temperatur- und Concentrationsverhältnisse inne zu halten, um (in jedem einzelnen Falle) zu der gewünschten Verbindung zu gelangen.

Fügt man zu einer warmen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von 30 g krystallisirtem $Na_4P_2O_7$ eine ebenfalls vorher mit Essigsäure versetzte Lösung von 3 g Cadmiumsulfat in wenig Wasser, so erhält man einen flockigen Niederschlag. Erhitzt man denselben, in der Fällungsflüssigkeit suspendirt, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, so wird er krystallinisch. Ein in dieser Weise erhaltenes lufttrockenes Präparat wurde zur Analyse verwandt und lieferte folgende Resultate: 0,5293 g Salz lieferten, elektrolytisch reducirt, 0,1955 g metallisches Cadmium = 36,93 % Cd.

0,2777 g Salz gaben 0,1034 g = 37,26 % Cd.

1,1544 g, zur Natriumbestimmung verwandt, gaben 0,1614 g NaCl, entsprechend 0,0635 g = 5,50 % Na.

0,2642 g lieferten, zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, 0,1297 g $Mg_2P_2O_7$, woraus sich 0,10169 g P_2O_7 oder 38,49 % P_2O_7 berechnen.

[1]) Vergl. pag. 6.

0,3545 g lieferten 0,1740 g $Mg P_2 O_7$, entsprechend 0,13641 g $P_2 O_7$ = 38,48 % $P_2 O_7$.

1,1544 g, zur schwachen Rothgluth erhitzt, verloren 0,2332 g = 20,20 % H_2O.

0,2525 g verloren 0,0510 g = 20,19 % $H_2 O$.

Die in Folgendem nebeneinander gestellten Resultate lassen für das Salz die Formel erkennen:

$$\left.\begin{matrix} Cd_2 P_2 O_7 \\ Cd Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 10\ H_2O.$$

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$Cd_3 Na_2 (P_2 O_7)_2 \cdot 10\ H_2O$			
Cadmium	36,93	36,93	37,26	—
Natrium	5,05	5,50	—	—
Pyrophosphors. ($P_2 O_7$)	38,24	38,49	38,48	—
Wasser	19,78	20,19	—	20,20.

Erhitzt man bei Anwendung derselben Mengenverhältnisse, wie bei vorigem Salz angegeben, die Lösung des Natriumpyrophosphats zum Sieden, und trägt man dann die Cadmiumsulfatlösung in die beständig siedende Flüssigkeit, so fällt Essigsäure aus der klaren Lösung einen aus feinen seidenglänzenden Kryställchen bestehenden Niederschlag.

Von einem solchen Präparate erhielt ich folgende Analysen:

0,3740 g, der Elektrolyse unterworfen, ergaben 0,1260 g = 35,69 % Cd.

0,2563 g des Salzes gaben 0,0855 g Cd = 33,35 % Cd.

0,7800 g, zur Natriumbestimmung verwandt, gaben 0,1684 g Na Cl, entsprechend 0,0663 g = 8,5 % Na.

0,3018 g lieferten, zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, 0,1595 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 0,1263 g = 41,43 % $P_2 O_7$.

0,7800 g Salz verloren beim Glühen 0,1353 g oder 17,34 % H_2O.

0,2313 g verloren beim Glühen 0,0397 g = 17,16 % H_2O.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich für das Salz die Formel:

$$\left.\begin{matrix} Cd_2 P_2 O_7 \\ 3\ Cd Na_2 P_2 O_7 \end{matrix}\right\} 16\ H_2O.$$

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$Cd_5 Na_6 (P_2 O_7)_4 \cdot 16\ H_2O$		
Cadmium	33,29	33,69	33,35
Natrium	8,20	8,50	—
Pyrophosphors. ($P_2 O_7$)	41,38	41,43	—
Wasser	17,12	17,34	17,16.

Saures Cadmiumpyrophosphat.

Saure Salze der Pyrophosphorsäure sind bis jetzt verhältnissmässig wenig bekannt. Zuletzt haben die Herren G. v. Knorre und E. Oppelt einige dieser Salze dargestellt und untersucht.[1])

Die in Folgendem beschriebenen Präparate erhielt ich, indem ich frisch gefälltes Cadmiumpyrophosphat in möglichst wenig pyrophosphorsaurem Natron löste, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzte und von einer starken Trübung in erhitzten Eisessig filtrirte. Das Filtrat schied sofort eine schleimige Verbindung aus, die über der Saugpumpe filtrirt und anfangs mit heissem, essigsäurehaltigem

[1]) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 1888, 769.

Wasser, später mit reinem Wasser ausgewaschen wurde. Zwischen Fliesspapier an der Luft getrocknet, erhielt ich ein weisses Pulver, welches folgende Analysen lieferte:

0,4240 g des Salzes, elektrolytisch reducirt, lieferten 0,1819 g metallisches Cd = 42,90 % Cadmium.

0,3652 g desselben Salzes gaben, elektrolytisch reducirt, 0,1574 g oder 43,10 % Cadmium.

0,6277 g eines zweiten Präparates lieferten elektrolysirt 0,2724 g = 43,39 % Cadmium.

0,6110 g eines dritten Präparates lieferten, der Elektrolyse unterworfen, 0,2665 g = 43,61 % Cadmium.

0,8345 g des ersten Präparates gaben, mit kohlensaurem Kalinatron geschmolzen und zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, 0,4707 g $Mg_2P_2O_7$, woraus sich 0,36903 g P_2O_7 resp. 44,22 % P_2O_7 berechnen.

0,4507 g des dritten Präparates lieferten, mit Salpetersäure gekocht und zur Phosphorsäurebestimmung verwandt, 0,2574 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,2018 g P_2O_7 = 44,77 % P_2O_7.

Die zur Phosphorsäurebestimmung eingewogenen 0,8345 g verloren beim Erhitzen bis zur Rothgluth 0,1006 g, entsprechend 12,05 % H_2O.

Das zweite Präparat verlor bei Anwendung von 0,9403 g 0,1112 g = 11,82 % Wasser.

Vom dritten Präparat wurden 0,2986 g schwach geglüht und verloren 0,0345 g = 11,55 % H_2O.

Nach diesen Analysen kommt dem Salz die Formel zu:

$$\left.\begin{matrix} Cd_2P_2O_7 \\ CdH_2P_2O_7 \end{matrix}\right\} 4H_2O$$

was aus folgender Uebersicht der Resultate erkenntlich:

Berechnet für:		Gefunden:		
$Cd_3H_2(P_2O_7)_2 \cdot 4\ H_2O$		I	II	III
Cadmium	43,29	42,90 (43,10)	43,39	43,61
Pyrophosphors.(P_2O_7)	44,84	44,22	—	44,77
Wasser	11,59	12,05	11,82	11,55.

Die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums wurde bei den Doppelsalzen sowohl wie bei dem sauren Salze in der Weise ausgeführt, dass die in der Platinschale abgewogenen Mengen des Salzes in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt der Elektrolyse ausgesetzt wurden. Zur Reduction wurde ein Strom angewandt, der 0,4 cbcm Knallgas in der Minute lieferte. Das Metall schlägt sich ziemlich schnell auf der Schale nieder, haftet allerdings nicht so fest als die vorerwähnten Metalle. Um daher den metallischen Niederschlag ohne Verlust auswaschen zu können, ist es vortheilhaft, denselben wiederholt mit kleinen Mengen Wasser (etwa 5 cbcm jedesmal) zu behandeln, was bei einiger Geschicklichkeit leicht ohne Verlust auszuführen ist. Hierauf wird dann, wie bei allen andern elektrolytischen Niederschlägen, das Wasser mit absolutem Alkohol sorgfältig entfernt und die bei ca. 100° getrocknete Schale gewogen.

Aus löslichen Salzen des Antimons, Zinns, Wismuths, Quecksilbers, des Goldes, des Platins und des Urans habe ich mittelst pyrophosphorsaurem Natron und Essigsäure ebenfalls pyrophosphorsaure Verbindungen ausgeschieden. Von diesen Körpern habe ich nur einige Antimonpräparate untersucht.

Aus Antimontrichlorid, Natriumpyrophosphat und Essigsäure erhielt ich je nach der Darstellungsweise das eine Mal wiederholt ein Salz, welches bei 8,70 % bezüglich 8,86 % Wasser einen Gehalt an Antimon von 47,34 bez. 47,01 hatte. Bei einer anderen Art der Darstellung bekam ich einen Körper, der bei 4,46 % Wassergehalt 59,09 bezw. 58,74 % Antimon aufwies. Auch Phosphorsäure- und Natriumbestimmungen der Salze führte ich aus, konnte jedoch bis jetzt keine genügend übereinstimmenden Resultate erzielen.

Die genaue Untersuchung dieser sowohl wie der oben angeführten Salze des Zinns, Wismuths u. s. w. möchte ich mir vorbehalten.

Die von Pahl gemachten Angaben über die pyrophosphorsauren Salze bezüglich deren Löslichkeit, Reactionen u. s. w.[1]) habe ich auch für die von mir dargestellten Präparate fast ausnahmslos bestätigen können.

Eine Aufnahme von Wasser durch längeres Suspendiren der Salze in H_2O habe ich nicht gefunden. Selbst durch andauerndes Kochen mit Wasser fand ich z. B. bei dem Cadmiumsalz $Cd_2P_2O_7$ 3 $(CdNa_2P_2O_7) \cdot 16 H_2O$ keine Veränderung, vielmehr lieferte das Präparat nach mehrstündigem Kochen mit H_2O, Filtriren und Trocknen dieselben Analysen wie das ursprüngliche Salz.

Die von mir dargestellten und untersuchten Salze sind:

---

[1]) S. dessen Inauguraldissertat. pag. 49.

1. $Zn_2 P_2 O_7 \cdot Zn Na_2 P_2 O_7 \cdot 4 H_2 O$.
2. $Mn_2 P_2 O_7 \cdot Mn Na_2 P_2 O_7 \cdot 8 H_2 O$.
3. $Ni_2 P_2 O_7 \cdot Ni Na_2 P_2 O_7 \cdot 8 H_2 O$.
4. $(Ni_2 P_2 O_7)_3 \cdot Ni Na_2 P_2 O_7 \cdot 20 H_2 O$.
5. $Co_2 P_2 O_7 \cdot Co Na_2 P_2 O_7 \cdot 7 H_2 O$.
6. $Co_2 P_2 O_7 \cdot Co Na_2 P_2 O_7 \cdot 4 H_2 O$.
7. $Fe_2 P_2 O_7 \cdot Fe Na_2 P_2 O_7 \cdot 5 H_2 O$.
8. $Cu_2 P_2 O_7 \cdot Cu Na_2 P_2 O_7 \cdot 9 H_2 O$.
9. $Cu_2 P_2 O_7 \cdot Cu Na_2 P_2 O_7 \cdot 7 H_2 O$.
10. $(Cu_2 P_2 O_7)_2 \cdot Cu Na_2 P_2 O_7 \cdot 10 H_2 O$.
11. $Cu_2 P_2 O_7 \cdot Cu (NH_4)_2 P_2 O_7 \cdot 7 H_2 O$.
12. $Cu_2 P_2 O_7 \cdot 4 H_2 O$.
13. $Cd_2 P_2 O_7 \cdot Cd Na_2 P_2 O_7 \cdot 10 H_2 O$.
14. $Cd_2 P_2 O_7 \cdot (Cd Na_2 P_2 O_7)_3 \cdot 16 H_2 O$.
15. $Cd_2 P_2 O_7 . Cd H_2 P_2 O_7 \cdot 4 H_2 O$.

Vor einigen Wochen, d. h. nachdem vorstehende Arbeit bereits fertiggestellt war, erhielt ich Kenntniss von der in Fresen. Zeitschr.[1]) gemachten Veröffentlichung des Herrn Dr. Brandt „über Anwendung von pyrophosphorsaurem Natron zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle".

Ich habe von Herrn Dr. Brandt, der gleichzeitig mit mir in Aachen arbeitete, manchen schätzenswerthen Wink bezüglich der bei den elektrolytischen Reductionen anzuwendenden Stromstärken erhalten, wofür ich demselben hier meinen besten Dank ausspreche.

Die Bestimmung des Mangans wurde, wie an der betreffenden Stelle auch angegeben, ganz nach seinen Angaben ausgeführt.

Dass meine Angaben nicht überall mit denen des Herrn Dr. Brandt übereinstimmen (z. B. bei Ni und Co bez. der Stromstärke), mag wohl darin seinen Grund haben, dass Herr Dr. Brandt die mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat versetzte Lösung des Metallsalzes in überschüssigem Natriumpyrophosphat elektrolysirte, wohingegen ich die fertigen und ausgewaschenen Pyrophosphate in Säuren löste und ausschliesslich durch überschüssiges Ammoniak in Lösung hielt.

---

[1]) Fresen. Zeitschr. 1889, 581.

Vorstehende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Privatdocenten Herrn Dr. G. Vortmann begonnen und zum grössten Theil ausgeführt. Im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock gelangte dieselbe zur Vollendung und wurden noch eine Anzahl bestätigender Versuche für den bereits fertig gestellten Theil zugefügt.

Herrn Dr. Vortmann in Aachen und Herrn Dr. Töhl in Rostock spreche ich für die mir von ihnen zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank aus.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Classen in Aachen, für das vielfach in Rath und That gezeigte Wohlwollen und Interesse an meinen Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.